

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 101 36 488 A 1

⑯ Int. Cl.<sup>7</sup>:

B 01 J 31/22

B 01 J 31/24

C 07 C 253/10

C 07 B 43/08

⑯ Aktenzeichen: 101 36 488.1

⑯ Anmeldetag: 27. 7. 2001

⑯ Offenlegungstag: 6. 2. 2003

⑯ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:

Bartsch, Michael, Dr., 67433 Neustadt, DE;  
Baumann, Robert, Dr., 68161 Mannheim, DE;  
Kunsmann-Keitel, Dagmar Psaca, Dr., 67117  
Limburgerhof, DE; Haderlein, Gerd, Dr., 64283  
Darmstadt, DE; Jungkamp, Tim, Dr., 69221  
Dossenheim, DE; Altmayer, Marco, Dr.rer.nat.,  
68199 Mannheim, DE; Siegel, Wolfgang, Dr., 67117  
Limburgerhof, DE

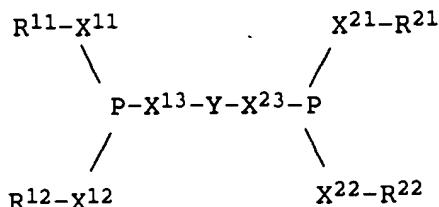
## Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Ni(0) enthaltendes Katalysatorsystem

⑯ Als Katalysator geeignetes System, enthaltend

- a) Ni(0)
- b) 4 bis 10 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (I) der Formel  
$$P(X^1R^1)(X^2R^2)(X^3R^3) \quad (I)$$
mit  
 $X^1, X^2, X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung  
 $R^1, R^2, R^3$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste  
und
- c) 1 bis 4 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (II) der Formel

C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart mindestens eines solchen Systems und Verfahren zur Herstellung eines Dinitrils durch Hydrocyanierung eines Gemisches monoolefinischer  $C_5$ -Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung in Gegenwart mindestens eines solchen Systems.

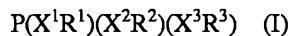


mit  
 $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung  
 $R^{11}, R^{12}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  
 $R^{21}, R^{22}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  
Y Brückengruppe  
sowie Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoo-

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein als Katalysator geeignetes System enthaltend

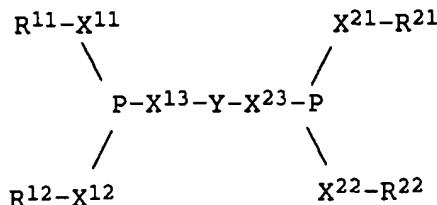
5 a) Ni(0)  
b) 4 bis 10 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (I) der Formel



10 mit

$X^1, X^2, X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung  
 $R^1, R^2, R^3$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste  
 und

15 c) 1 bis 4 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (II) der Formel



25 mit

$X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung  
 $R^{11}, R^{12}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  
 $R^{21}, R^{22}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  
 Y Brückengruppe

30 sowie Verfahren zur Herstellung solcher Systeme.

[0002] Als Katalysator für die Hydrocyanierung von Butadien zu einem Gemisch isomerer Pentennitrile und von Pentennitril zu Adipodinitril geeignete Systeme aus Ni(0) und einer Verbindung (II) und Verfahren zu ihrer Herstellung sind an sich bekannt, beispielsweise aus US 3,903,120, US 5,523,453, US 5,981,772, US 6,127,567, US 5,693,843, US 5,847,191, WO 01/14392, WO 99/13983 und WO 99/64155.

[0003] Die Herstellung dieser Katalysatorsysteme ist technisch aufwendig und teuer. Dies gilt insbesondere, als daß die Katalysatorsysteme im Laufe ihrer Verwendung allmählich zersetzt werden und somit ausgeschleust und durch neuen Katalysator ersetzt werden müssen.

[0004] Die direkte Umsetzung von metallischem Nickel als Ni(0)-Quelle mit Verbindung (II) mit oder ohne flüssigem Verdünnungsmittel oder Halogenwasserstoff als Katalysator führt in hohem Umfang zu einer Zersetzung von Verbindung (II).

[0005] Die Verwendung von Nibis-1,4-cyclooctadien als Ni(0)-haltige Ausgangsverbindung ermöglicht zwar die Herstellung des Systems aus Ni(0) und Verbindung (II). Nachteilig bei diesem Verfahren ist jedoch die aufwendige und teure Herstellung des Ni-bis-1,4-cyclooctadiens.

[0006] Gleiches gilt für die Verwendung von Ni(p(O-o-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) als Ni(0)-haltige Ausgangsverbindung.

[0007] Bekannt ist die Herstellung des Systems aus Ni(0) und Verbindung (II) ausgehend von Nickelchlorid und Zink als Ni(0)-Quelle. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die gleichzeitige Bildung des genannten Katalysatorsystems und Zinkchlorid.

[0008] Ist die Verwendung des reinen Katalysatorsystems beabsichtigt, so muß vor der Verwendung zunächst das Zinkchlorid aufwendig abgetrennt werden.

[0009] Setzt man statt des reinen Katalysatorsystems das Gemisch aus Katalysatorsystem und Zinkchlorid ein, so gestaltet sich die Aufarbeitung des Gemisches aus verbrauchtem, ausgeschleustem Katalysatorsystem und Zinkchlorid als außerordentlich problematisch.

[0010] Ein weiterer Nachteil der Katalysatorsysteme aus Ni(0) und Verbindung (II) ist, daß Verbindung (II) nur durch eine technisch aufwendige und teure Synthese erhalten werden kann.

[0011] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Katalysatorsystem bereitzustellen, das auf technisch einfache und wirtschaftliche Weise synthetisiert werden kann und das, insbesondere bei der Hydrocyanierung von Verbindungen mit konjugierten olefinischen Doppelbindungen, wie Butadien, als auch Verbindungen mit einer olefinischen Doppelbindung und einer anderen ungesättigten Gruppe, wie 2-Pentennitril, 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Pentensäureester, 3-Pentensäureester oder 4-Pentensäureester, gegenüber einem Katalysatorsystem aus Ni(0) und Verbindung (II) vergleichbare Selektivitäten und Aktivitäten aufweist.

[0012] Demgemäß wurde das eingangs definierte System sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung gefunden.

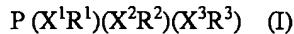
[0013] Erfindungsgemäß setzt man als Verbindung a) Ni(0) ein.

[0014] Vorteilhaft kommt der Einsatz von metallischem Nickel als Ni(0) in Betracht, wobei dem metallischem Nickel weitere Elemente zugelegt sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man reines metallisches Nickel einsetzen. Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann das reine metallische Nickel die in kommerzieller Ware an sich üblichen Verunreinigungen enthalten.

[0015] Die geometrische Form des metallischen Nickels ist an sich nicht kritisch. Es hat sich allerdings als vorteilhaft

erwiesen, zur Erzielung einer hohen Umsetzungsgeschwindigkeit in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens metallisches Nickel mit einer großen Oberfläche pro Gewichtseinheit einzusetzen. Als solches kommen beispielsweise Nikkelschwamm oder vorzugsweise feinteiliges Nickelpulver in Betracht. Derartiges großoberflächiges metallisches Nickel ist an sich bekannt und kommerziell erhältlich. Erfindungsgemäß weist Verbindung (I) die Formel

5



auf.

[0016] Unter Verbindung (I) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

10

[0017] Erfindungsgemäß sind  $X^1$ ,  $X^2$ ,  $X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung.

[0018] Falls alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen, so stellt Verbindung (I) ein Phosphin der Formel  $P(R^1R^2R^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

15

[0019] Falls zwei der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Einzelbindungen stehen und eine für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphinit der Formel  $P(OR^1)(R^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

15

[0020] Falls eine der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für eine Einzelbindung steht und zwei für Sauerstoff, so stellt Verbindung (I) ein Phosphonit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(R^3)$  oder  $P(R^1)(OR^2)(OR^3)$  oder  $P(OR^1)(R^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen dar.

20

[0021] In einer bevorzugten Ausführungsform sollten alle der Gruppen  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  für Sauerstoff stehen, so daß Verbindung (I) vorteilhaft ein Phosphit der Formel  $P(OR^1)(OR^2)(OR^3)$  mit den für  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  in dieser Beschreibung genannten Bedeutungen darstellt.

[0022] Erfindungsgemäß stehen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  unabhängig voneinander für gleiche oder unterschiedliche organische Reste.

[0023] Als  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  kommen unabhängig voneinander Alkylreste, vorteilhaft mit 1 bis 10 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Aryl-Gruppen, wie Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, oder Hydrocarbyl, vorteilhaft mit 1 bis 20 C-Atomen, wie 1,1'-Biphenol, 1,1'-Binaphthol in Betracht.

25

[0024] Die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  können miteinander direkt, also nicht allein über das zentrale Phosphor-Atom, verbunden sein. Vorzugsweise sind die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  nicht miteinander direkt verbunden.

30

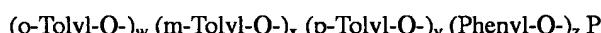
[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform kommen als Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Reste ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl und p-Tolyl in Betracht.

[0026] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Phenyl-Gruppen sein.

[0027] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform sollten dabei maximal zwei der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  o-Tolyl-Gruppen sein.

35

[0028] Als besonders bevorzugte Verbindungen (I) können solche der Formel



40

mit  $w$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  eine natürliche Zahl

mit  $w + x + y + z = 3$  und

$w$ ,  $z$  kleiner gleich 2

eingesetzt werden, wie  $(p\text{-Tolyl-O})(Phenyl)_2P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})(Phenyl)_2P$ ,  $(o\text{-Tolyl-O})(Phenyl)_2P$ ,  $(p\text{-Tolyl-O})_2(Phenyl)P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})_2(Phenyl)P$ ,  $(o\text{-Tolyl-O})_2(Phenyl)P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})(Phenyl)P$ ,  $(o\text{-Tolyl-O})(m\text{-Tolyl-O})(Phenyl)P$ ,  $(p\text{-Tolyl-O})_3P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})_2P$ ,  $(o\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})_2P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})_2(p\text{-Tolyl-O})P$ ,  $(o\text{-Tolyl-O})_2(p\text{-Tolyl-O})P$ ,  $(o\text{-Tolyl-O})(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})_3P$ ,  $(o\text{-Tolyl-O})(m\text{-Tolyl-O})_2P$  ( $o\text{-Tolyl-O})_2(m\text{-Tolyl-O})P$  oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

45

[0029] So können beispielsweise Gemische enthaltend  $(m\text{-Tolyl-O})_3P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})_2(p\text{-Tolyl-O})P$ ,  $(m\text{-Tolyl-O})(p\text{-Tolyl-O})_2P$  und  $(p\text{-Tolyl-O})_3P$  durch Umsetzung eines Gemisches enthaltend m-Kresol und p-Kresol, insbesondere im Molverhältnis 2 : 1, wie es bei der destillativen Aufarbeitung von Erdöl anfällt, mit einem Phosphortrihalogenid, wie Phosphortrichlorid, erhalten werden.

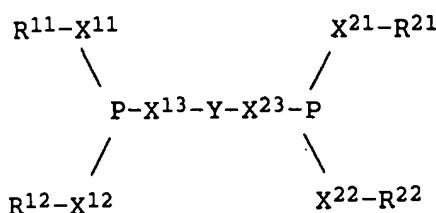
50

[0030] Solche Verbindungen (I) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

[0031] Erfindungsgemäß weist das System ein Verhältnis im Bereich von 4 bis 10 mol, vorzugsweise 4 bis 8 mol, insbesondere 4 bis 6 mol, Verbindung (I) pro mol Ni(0) auf.

55

[0032] Erfindungsgemäß weist Verbindung (II) die Formel



60

mit

$X^{11}$ ,  $X^{12}$ ,  $X^{13}$ ,  $X^{21}$ ,  $X^{22}$ ,  $X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung

65

$R^{11}$ ,  $R^{12}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste

R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup> unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste,  
Y Brückengruppe  
auf.

5 [0033] Unter Verbindung (II) wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine einzelne Verbindung oder ein Gemisch verschiedener Verbindungen der vorgenannten Formel verstanden.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform können X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup>, X<sup>13</sup> X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup>, X<sup>23</sup> Sauerstoff darstellen. In einem solchen Fall ist die Brückengruppe Y mit Phosphit-Gruppen verknüpft.

10 [0035] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X<sup>11</sup> und X<sup>12</sup> Sauerstoff und X<sup>13</sup> eine Einzelbindung oder X<sup>11</sup> und X<sup>13</sup> Sauerstoff und X<sup>12</sup> eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> und X<sup>13</sup> umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphonits ist. In einem solchen Fall können X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> Sauerstoff oder X<sup>21</sup> und X<sup>22</sup> Sauerstoff und X<sup>23</sup> eine Einzelbindung oder X<sup>21</sup> und X<sup>23</sup> Sauerstoff und X<sup>22</sup> eine Einzelbindung oder X<sup>21</sup> Sauerstoff und X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> eine Einzelbindung oder X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphonits, sein kann.

15 [0036] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X<sup>13</sup> Sauerstoff und X<sup>11</sup> und X<sup>12</sup> eine Einzelbindung oder X<sup>11</sup> Sauerstoff und X<sup>12</sup> und X<sup>13</sup> eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> und X<sup>13</sup> umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphinit ist. In einem solchen Fall können X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> Sauerstoff oder X<sup>23</sup> Sauerstoff und X<sup>21</sup> und X<sup>22</sup> eine Einzelbindung oder X<sup>21</sup> Sauerstoff und X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> eine Einzelbindung oder X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits, Phosphonits, Phosphinit oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphinit, sein kann.

20 [0037] In einer anderen bevorzugten Ausführungsform können X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> und X<sup>13</sup> eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup> und X<sup>13</sup> umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphins ist. In einem solchen Fall können X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> Sauerstoff oder X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> eine Einzelbindung darstellen, so daß das mit X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup> und X<sup>23</sup> umgebene Phosphoratom Zentralatom eines Phosphits oder Phosphins, vorzugsweise eines Phosphins, sein kann.

25 [0038] Als Brückengruppe Y kommen vorteilhaft substituierte, beispielsweise mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen in Betracht, vorzugsweise solche mit 6 bis 20 Kohlenstoffatomen im aromatischen System, insbesondere Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol).

30 [0039] Die Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

35 [0040] Die Reste R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> können unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste darstellen. Vorteilhaft kommen als Reste R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> Arylreste, vorzugsweise solche mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, in Betracht, die unsubstituiert oder einfach oder mehrfach substituiert sein können, insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, wie Fluor, Chlor, Brom, halogeniertem Alkyl, wie Trifluormethyl, Aryl, wie Phenyl, oder unsubstituierte Arylgruppen.

40 [0041] Die Reste R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> können einzeln oder verbrückt sein.

[0042] Die Reste R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> können einzeln oder verbrückt sein.

[0043] Die Reste R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>21</sup> und R<sup>22</sup> können alle einzeln, zwei verbrückt und zwei einzeln oder alle vier verbrückt sein in der beschriebenen Art.

45 [0044] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,723,641 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV und V in Betracht.

[0045] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,696 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI und VII, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 31 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

50 [0046] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,821,378 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV und XV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 73 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

[0047] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,512,695 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V und VI, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 6 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

55 [0048] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,981,772 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII und XIV, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 66 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

[0049] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,127,567 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 29 eingesetzte Verbindungen in Betracht.

60 [0050] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 6,020,516 genannten Verbindungen der Formel I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX und X, insbesondere die dort in den Beispielen 1 bis 33 eingesetzte Verbindungen, in Betracht.

[0051] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,959,135 genannten Verbindungen und dort in den Beispielen 1 bis 13 eingesetzte Verbindungen in Betracht.

65 [0052] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,847,191 genannten Verbindungen der Formel I, II und III in Betracht.

[0053] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in US 5,523,453 genannten Verbindungen, insbesondere die dort in Formel 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 und 21 dargestellten Verbindungen, in Betracht.

[0054] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 01/14392 genannten Verbindungen, vorzugsweise die dort in Formel V, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII, XIII, XIV, XV, XVI, XVII, XXI, XXII, XXIII dargestellten Verbindungen, in Betracht.

[0055] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 98/27054 genannten Verbindungen in Betracht.

[0056] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/13983 genannten Verbindungen in Betracht.

[0057] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in WO 99/64155 genannten Verbindungen in Betracht. 5

[0058] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 38 037.9, eingereicht am 02. August 2000, genannten Verbindungen in Betracht.

[0059] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommen die in der deutschen Patentanmeldung DE 100 46 025.9, eingereicht am 18. September 2000, genannten Verbindungen in Betracht. 10

[0060] Solche Verbindungen (II) und deren Herstellung sind an sich bekannt.

[0061] Erfnungsgemäß weist das System ein Verhältnis im Bereich von 1 bis 4 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol Verbindung (II) pro mol Ni(0) auf, wobei insbesondere im Falle von schwierig herstellbaren oder teuren Verbindungen (II) in einer besonderen Ausführungsform ein Verhältnis im Bereich von 1 bis 2 mol Verbindung (II) zu Ni(0) in Betracht kommen kann. 15

[0062] Vorteilhafter Weise sollten Verbindung (I) und Verbindung (II) fähig sein, mit Ni(0) Komplexverbindungen zu bilden. Verbindung (I) weist im allgemeinen eine zur Bindung zu Ni(0) fähige Koordinationsstelle auf, während Verbindung (II) je nach Geometrie, Bindungsstärke und der Gegenwart anderer auf Ni(0) koordinierend wirkender Verbindungen, wie Verbindung (I), im allgemeinen eine oder zwei zur Bindung zu Ni(0) fähige Koordinationsstellen aufweist.

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfungsgemäße System einen Ni(0)-Komplex der Formel Ni(0) (Verbindung(I))<sub>x</sub> (Verbindung(II)) mit x = 1, 2. 20

[0064] Erfnungsgemäß können die Systeme erhalten werden, indem man

a) Ni(0) mit einer Verbindung (I) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umsetzt unter Erhalt eines ersten Systems enthaltend Ni(0) und Verbindung (I) 25

und dann

b) dieses erste System mit einer Verbindung (II) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umsetzt unter Erhalt eines erfungsgemäßen Systems.

[0065] Erfnungsgemäß setzt man in Schritt a) Ni(0) ein.

30

[0066] Vorteilhaft kommt der Einsatz von metallischem Nickel als Ni(0) in Betracht, wobei dem metallischen Nickel weitere Elemente zulegiert sein können. In einer bevorzugten Ausführungsform kann man reines metallisches Nickel einsetzen. Im Sinne der vorliegenden Erfundung kann das reine metallische Nickel die in kommerzieller Ware an sich üblichen Verunreinigungen enthalten.

35

[0067] Die geometrische Form des metallischen Nickels ist an sich nicht kritisch. Es hat sich allerdings als vorteilhaft erwiesen, zur Erzielung einer hohen Umsetzungsgeschwindigkeit in Schritt a) des erfungsgemäßen Verfahrens metallisches Nickel mit einer großen Oberfläche pro Gewichtseinheit einzusetzen. Als solches kommen beispielsweise Nikkelschwamm oder vorzugsweise feinteiliges Nickelpulver in Betracht. Derartiges großoberflächiges metallisches Nickel ist an sich bekannt und kommerziell erhältlich.

[0068] Erfnungsgemäß setzt man in Stufe a) weist 4 bis 10 mol, vorzugsweise 4 bis 8 mol, insbesondere 4 bis 6 mol, Verbindung (I) pro mol Ni(0) ein. 40

[0069] In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man in Stufe a) als flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), ein olefinisch ungesättigtes Nitril, vorzugsweise ein Pentennitril, wie cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, ein Dinitril, wie Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Aliphaten, wie Cyclohexan, oder Gemische solcher Verbindungen einsetzen. 45

[0070] Vorteilhaft kann man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart eines homogenen oder heterogenen, vorzugsweise homogenen Katalysator durchführen.

[0071] Als homogener Katalysator kommt vorteilhaft eine Protonsäure oder ein Gemisch solcher Protonsäuren, wie Chlorwasserstoffsäure, in Betracht. 50

[0072] Als homogener Katalysator kommt vorteilhaft eine Verbindung der Formel

$(R^1X^1)(R^2X^2)PCl$  oder  $(R^1X^1)PCl_2$

mit den für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup> bereits oben genannten Bedeutungen 55  
oder ein Gemisch solcher Verbindungen in Betracht.

[0073] Den in Stufe a) eingesetzten Katalysator kann man von Stufe a) in Stufe b) übertragen. Als vorteilhaft hat sich die Entfernung des Katalysators aus Stufe a) zwischen den Stufen a) und b).

[0074] In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man 1 bis 4 mol, vorzugsweise 1 bis 3 mol Verbindung (II) pro mol Ni(0) einsetzen, wobei insbesondere im Falle von schwierig herstellbaren oder teuren Verbindungen (II) in einer besonderen Ausführungsform ein Verhältnis im Bereich von 1 bis 2 mol Verbindung (II) zu Ni(0) in Betracht kommen kann. 60

[0075] In einer vorteilhaften Ausführungsform kann man in Stufe b) als flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), ein olefinisch ungesättigtes Nitril, vorzugsweise ein Pentennitril, wie cis-2-Pentennitril, trans-2-Pentennitril, cis-3-Pentennitril, trans-3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-butennitril, Z-2-Methyl-2-butennitril, E-2-Methyl-2-butennitril, ein Dinitril, wie Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, wie Benzol, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol, Aliphaten, wie Cyclohexan, oder Gemische solcher Verbindungen einsetzen. 65

[0076] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kommt der Einsatz des gleichen flüssigen Verdünnungsmittel

in Stufe a) und b) in Betracht.

[0077] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitride mit nicht-konjugierter C=C- und C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart eines Katalysators, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hydrocyanierung in

5 Gegenwart mindestens eines der zuvor beschriebenen erfindungsgemäßen Systeme erfolgt.

[0078] Vorzugsweise wird zur Herstellung von monoolefinischen C<sub>5</sub>-Mononitriten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das einen 1,3-Butadien-Gehalt von mindestens 10 Vol.-%, bevorzugt mindestens 25 Vol.-%, insbesondere mindestens 40 Vol.-%, aufweist.

[0079] Zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrite, die z. B. 3-Pentennitril und 2-Methyl-3-butennitril enthalten und die als Zwischenprodukte für die Weiterverarbeitung zur Adipodinitril geeignet sind, kann man reines Butadien oder 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische einsetzen.

[0080] 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische sind in großtechnischem Maßstab erhältlich. So fällt z. B. bei der Aufarbeitung von Erdöl durch Steamcracken von Naphtha ein als C<sub>4</sub>-Schnitt bezeichnetes Kohlenwasserstoffgemisch mit einem hohen Gesamtolefinanteil an, wobei etwa 40% auf 1,3-Butadien und der Rest auf Monoolefine und 15 mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe sowie Alkane entfällt. Diese Ströme enthalten immer auch geringe Anteile von im allgemeinen bis zu 5% an Alkinen, 1,2-Dienen und Vinylacetylen.

[0081] Reines 1,3-Butadien kann z. B. durch extraktive Destillation aus technisch erhältlichen Kohlenwasserstoffgemischen isoliert werden.

[0082] C<sub>4</sub>-Schnitte werden gegebenenfalls von Alkinen, wie z. B. Propin oder Butin, von 1,2-Dienen, wie z. B. Propadien, und von Alkeninen, wie z. B. Vinylacetylen, im wesentlichen befreit. Ansonsten werden unter Umständen Produkte erhalten, bei denen eine C=C-Doppelbindung in Konjugation mit der C=N-Bindung steht. Aus "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", Bd. 1, VCH Weinheim, S. 479 ist bekannt, dass das bei der Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril entstehende, konjugierte 2-Pentennitril als ein Reaktionsinhibitor für die Zweitaddition von Cyanwasserstoff zu Adipinsäuredinitril wirkt. Es wurde festgestellt, daß die oben genannten, bei der 25 Hydrocyanierung eines nicht vorbehandelten C<sub>4</sub>-Schnitte erhaltenen konjugierten Nitrile auch als Katalysatorgifte für den ersten Reaktionsschritt der Adipinsäureherstellung, die Monoaddition von Cyanwasserstoff, wirken.

[0083] Daher entfernt man gegebenenfalls aus dem Kohlenwasserstoffgemisch solche Komponenten teilweise oder vollständig, die bei katalytischer Hydrocyanierung Katalysatorgifte ergeben, insbesondere Alkine, 1,2-Diene und Gemische davon. Zur Entfernung dieser Komponenten wird der C<sub>4</sub>-Schnitt vor der Addition von Cyanwasserstoff einer katalytischen Teilhydrierung unterzogen. Diese Teilhydrierung erfolgt in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, der befähigt ist, Alkine und 1,2-Diene selektiv neben anderen Dienen und Monoolefinen zu hydrieren.

[0084] Geeignete heterogene Katalysatorsysteme umfassen im Allgemeinen eine Übergangsmetallverbindung auf einem inerten Träger. Geeignete anorganische Träger sind die hierfür üblichen Oxide, insbesondere Silicium- und Aluminiumoxide, Alumosilikate, Zeolithe, Carbide, Nitride etc. und deren Mischungen. Bevorzugt werden als Träger Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 35 SiO<sub>2</sub> und deren Mischungen verwendet. Insbesondere handelt es sich bei den verwendeten heterogenen Katalysatoren um die in den US-A-4,587,369; US-A-4,704,492 und US-A-4,493,906 beschriebenen, auf die hier in vollem Umfang Bezug genommen wird. Weiterhin geeignete Katalysatorsysteme auf Cu-Basis werden von der Fa. Dow Chemical als KLP-Katalysator vertrieben.

[0085] Die Addition von Cyanwasserstoff an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch, 40 z. B. einen vorbehandelten, teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, kann kontinuierlich, semikontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen.

[0086] Nach einer geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs kontinuierlich. Geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Umsetzung sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Aufl., 1951, S. 743 ff. beschrieben. Vorzugsweise wird für die 45 kontinuierliche Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Rührkesselkaskade oder ein Rohrreaktor verwendet.

[0087] Gemäß einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an 1,3-Butadien oder ein 1,3-Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch semikontinuierlich.

[0088] Das semikontinuierliche Verfahren umfasst:

50 a) Befüllen eines Reaktors mit dem Kohlenwasserstoffgemisch, gegebenenfalls einem Teil des Cyanwasserstoffs und einem gegebenenfalls in situ erzeugten, erfindungsgemäßen Hydrocyanierungskatalysator sowie gegebenenfalls einem Lösungsmittel,  
b) Umsetzung des Gemisches bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, wobei bei semikontinuierlicher Fahrweise Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist wird,  
55 c) Vervollständigung des Umsatzes durch Nachreagieren und anschließende Aufarbeitung.

[0089] Geeignete druckfeste Reaktoren sind dem Fachmann bekannt und werden z. B. in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 1, 3. Auflage, 1951, S. 769 ff. beschrieben. Im allgemeinen wird für das erfindungsgemäße Verfahren ein Autoklav verwendet, der gewünschtenfalls mit einer Rührvorrichtung und einer Innenauskleidung versehen 60 sein kann. Für die obigen Schritte gilt vorzugsweise folgendes zu beachten:

Schritt a)

[0090] Der druckfeste Reaktor wird vor Beginn der Reaktion mit dem teilhydrierten C<sub>4</sub>-Schnitt, Cyanwasserstoff 65 einem Hydrocyanierungskatalysator sowie ggf. einem Lösungsmittel gefüllt. Geeignete Lösungsmittel sind dabei die zuvor bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren genannten, bevorzugt aromatischen Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, oder Tetrahydrofuran.

[0091] Die Umsetzung des Gemisches erfolgt im allgemeinen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck. Dabei liegt die Reaktionstemperatur im allgemeinen in einem Bereich von etwa 0 bis 200°C, bevorzugt etwa 50 bis 150°C. Der Druck liegt im allgemeinen in einem Bereich von etwa 1 bis 200 bar, bevorzugt etwa 1 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 50 bar, insbesondere bevorzugt 1 bis 20 bar. Dabei wird während der Reaktion Cyanwasserstoff nach Maßgabe seines Verbrauchs eingespeist, wobei der Druck im Autoklaven im wesentlichen konstant bleibt. Die Reaktionszeit beträgt etwa 30 Minuten bis 5 Stunden. 5

## Schrift c)

10

[0092] Zur Vervollständigung des Umsatzes kann sich an die Reaktionszeit eine Nachreaktionszeit von 0 Minuten bis etwa 5 Stunden, bevorzugt etwa 1 Stunde bis 3,5 Stunden anschließen, in der kein Cyanwasserstoff mehr in den Autoklaven eingespeist wird. Die Temperatur wird in dieser Zeit im wesentlichen konstant auf der zuvor eingestellten Reaktionstemperatur belassen. Die Aufarbeitung erfolgt nach gängigen Verfahren und umfaßt die Abtrennung des nicht umgesetzten 1,3-Butadiens und des nicht umgesetzten Cyanwasserstoffs, z. B. durch Waschen oder Extrahieren und die destillative Aufarbeitung des übrigen Reaktionsgemisches zur Abtrennung der Wertprodukte und Rückgewinnung des noch aktiven Katalysators. 15

[0093] Gemäß einer weiteren geeigneten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Addition des Cyanwasserstoffs an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch diskontinuierlich. Dabei werden im wesentlichen die bei semikontinuierlichen Verfahren beschriebenen Reaktionsbedingungen eingehalten, wobei in Schritt b) kein zusätzlicher Cyanwasserstoff eingespeist, sondern dieser komplett vorgelegt wird. 20

[0094] Allgemein läßt sich die Herstellung von Adipinsäuredinitril aus einem Butadien-haltigen Gemisch durch Addition von 2 Moläquivalenten Cyanwasserstoff in drei Schritte gliedern: 25

1. Herstellung von C<sub>5</sub>-Monooleingemischen mit Nitrifunktion.
2. Isomerisierung des in diesen Gemischen enthaltenen 2-Methyl-3-butennitrils zu 3-Pentennitril und Isomerisierung des so gebildeten und des in den Gemischen bereits aus Schritt 1 enthaltenen 3-Pentennitrils zu verschiedenen n-Pentennitriilen. Dabei soll ein möglichst hoher Anteil an 3-Pentennitril bzw. 4-Pentennitril und ein möglichst geringer Anteil an konjugiertem und gegebenenfalls als Katalysator gift wirksamen 2-Pentennitril und 2-Methyl-2-butennitril gebildet werden.
3. Herstellung von Adipinsäuredinitril durch Addition von Cyanwasserstoff an das in Schritt 2 gebildete 3-Pentennitril welches zuvor "in situ" zu 4-Pentennitril isomerisiert wird. Als Nebenprodukte treten dabei z. B. 2-Methylglutarodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 4-Pentennitril oder der anti-Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril und Ethylsuccinodinitril aus der Markownikow-Addition von Cyanwasserstoff an 3-Pentennitril auf. 35

[0095] Vorteilhafterweise eignen sich die erfindungsgemäßen Katalysatoren auf Basis von Phosphonitliganden auch für die Stellungs- und Doppelbindungsisomerisierung in Schritt 2 und/oder die Zweitaddition von Cyanwasserstoff in Schritt 3. 40

[0096] Nach einer geeigneten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das bei der Monoaddition von Cyanwasserstoff an das 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemisch erhaltene Mengenverhältnis von 3-Pentennitril zu 2-Methyl-3-butennitril mindestens 1,9 : 1, bevorzugt mindestens 2,1 : 1.

[0097] Vorteilhafterweise zeigen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren nicht nur eine hohe Selektivität im Bezug auf die bei der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen erhaltenen Monoadditionsprodukte, sondern sie können bei der Hydrocyanierung auch mit einem Überschuss an Cyanwasserstoff versetzt werden, ohne dass es zu einer merklichen Abscheidung von inaktiven Nickel(II)-Verbindungen, wie z. B. Nickel(II)-Cyanid, kommt. Im Gegensatz zu bekannten Hydrocyanierungskatalysatoren auf Basis nicht-komplexer Phosphin- und Phosphitliganden eignen sich die Katalysatoren der Formel I somit nicht nur für kontinuierliche Hydrocyanierungsverfahren, bei denen ein Cyanwasserstoffüberschuss im Reaktionsgemisch im allgemeinen wirkungsvoll vermieden werden kann, sondern auch für semikontinuierliche Verfahren und Batch-Verfahren, bei denen im allgemeinen ein starker Cyanwasserstoffüberschuss vorliegt. Somit weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren und die auf ihnen basierenden Verfahren zur Hydrocyanierung im allgemeinen höhere Katalysatorrückführungsrationen und längere Katalysatorstandzeiten auf als bekannte Verfahren. Dies ist neben einer besseren Wirtschaftlichkeit auch unter ökologischen Aspekten vorteilhaft, da das aus dem aktiven Katalysator mit Cyanwasserstoff gebildete Nickelcyanid stark giftig ist und unter hohen Kosten aufgearbeitet oder entsorgt werden muss. 55

[0098] Neben der Hydrocyanierung von 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen eignen sich die erfindungsgemäßen Systeme im allgemeinen für alle gängigen Hydrocyanierungsverfahren. Dabei sei insbesondere die Hydrocyanierung von nichtaktivierten Olefinen, z. B. von Styrol und 3-Pentennitril, genannt.

[0099] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 6,981,772 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird. 60

[0100] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung und Isomerisierung kann US 6,127,567 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird. 65

[0101] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,693,843 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfindungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0102] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Hydrocyanierung kann US 5,523,453 entnommen werden, deren Inhalt hiermit integriert wird, mit der Maßgabe, das anstelle der in dieser Patentschrift genannten Katalysatoren ein erfundungsgemäßes System oder ein Gemisch solcher Systeme eingesetzt wird.

[0103] Die Erfindung wird anhand der folgenden, nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

5

### Beispiele

[0104] Die Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (Säule: 30 m Stabil-Wachs, Temperaturprogramm: 5 Minuten isotherm bei 50°C, danach Aufheizen mit einer Geschwindigkeit von 5°C/min auf 240°C, Gaschromatographie:

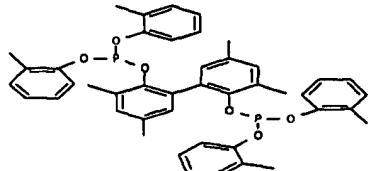
10 Hewlett Packard HP 5890).

[0105] Sämtliche Beispiele wurden unter einer Schutzatmosphäre aus Argon durchgeführt.

[0106] Die Abkürzung Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) steht für eine Mischung enthaltend 2,35 Gew.-% Ni(0), 19 Gew.-% 3-Pentennitril und 78,65 Gew.-% m/p-Tolylphosphit mit einem m : p-Verhältnis von 2 : 1.

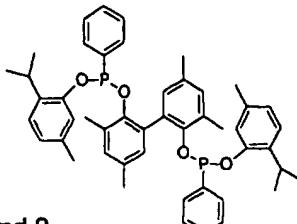
[0107] Als Chelatliganden wurden eingesetzt:

15



Ligand 1

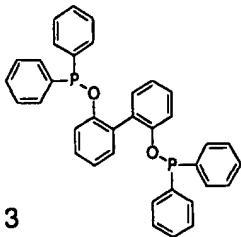
25



35

Ligand 2

40



Ligand 3

45

Ni(COD)<sub>2</sub> steht für Ni(0)-bis-(1,4-cyclooctadien).

[0108] In den Tabellen steht 2M3BN für 2-Methyl-3-butennitril, t2M2BN für trans-2-Methyl-2-butennitril, c2M2BN für cis-2-Methyl-2-butennitril, t2PN für trans-2-Pentennitril, 4PN für 4-Pentennitril, t3PN für trans-3-Pentennitril, c3PN für cis-3-Pentennitril, MGN für Methylglutaronitril und ADN für Adipodinitril.

50

### Beispiele 1-18

#### Einsatz von Ligand 1 als Verbindung (II)

55

#### Beispiele 1-3

#### Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

##### Beispiel 1 (Vergleich)

60

[0109] 1 mol-Äquivalent Ni(0)-(m/p-Tolylphosphit) (0,5 mmol Ni(0)) wurde mit 465 mol-Äquivalenten 2-Methyl-3-butennitril versetzt und auf 115°C erwärmt. Nach 90 Minuten und nach 180 Minuten wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

65

Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	84,5	1,3	0,3			13,0		0,15
180 Min	72,4	1,5	0,5			24,4		0,34

5

### Beispiel 2 (Vergleich)

10

[0110] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,58 mmol Ni(0)) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 1 und 465 mol-Äquivalent 2-Methyl-3-butennitril versetzt, 1 Stunde bei 25°C gerührt und dann auf 115°C erwärmt. Nach 90 Minuten und nach 180 Minuten wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	4,69	1,4	0,22	0,3	0,78	87,82	4,80	19,74
180 Min	4,52	1,34	0,16	0,23	1,41	85,3	7,0	20,42

15

20

### Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

25

[0111] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(0)$ -(m/p-Tolylphosphit) (0,4 mmol Ni(0)) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 1 und 465 mol-Äquivalent 2-Methyl-3-butennitril versetzt, 12 Stunde bei 25°C gerührt und dann auf 115°C erwärmt. Nach 90 Minuten und nach 180 Minuten wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	2M3BN	T2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	T3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	28,81	1,5			0,1	57,6		2
180 Min	13,31	1,3			0,1	75,5		5,68

30

35

### Beispiele 4–15

40

#### Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adiponitril

### Beispiel 4 (Vergleich)

45

[0112] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol Ni(0)) wurde mit 365 mol-Äquivalenten 3-Pentennitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  gegeben und weitere 5 Minuten gerührt. In einem Argon-Trägergasstrom wurden 94 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{Stunde} \cdot \text{Ni}$  eingegast. Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	3,35	10,75	76,2
60 Min	6,87	26,39	79,3
150 Min	7,11	27,82	79,6

50

55

### Beispiel 5 (Vergleich)

60

[0113] Es wurde verfahren wie in Beispiel 4 mit der Ausnahme, daß anstelle von 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m/p-Tolylphosphit) 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,27 mmol Ni(0)) und 1 mol-Äquivalent Ligand 1 eingesetzt wurde.

[0114] Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

65

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	0,68	2,19	76,2
60 Min	0,99	6,17	86,2
120 Min	1,01	7,28	87,8

10

## Beispiel 6 (Vergleich)

[0115] Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 (mit 0,64 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 94 mol-Äquivalenten HCN/Stunde · Ni nur 38 mol-Äquivalenten HCN/Stunde · Ni eingegast wurden.

[0116] Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	0,88	1,33	60,0
60 Min	1,71	8,69	83,5
120 Min	2,01	15,90	88,7

25

## Beispiel 7 (erfindungsgemäß)

[0117] 1 mol-Äquivalent Ni(COD)<sub>2</sub> (0,61 mmol Ni(0)) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 1, 4 mol-Äquivalenten m/p-Tolylphosphit (m : p = 2 : 1) und 365 mol-Äquivalenten 3-Pentenitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl<sub>2</sub> zugegeben und weitere 5 Minuten gerührt. In einem Argon-Trägergasstrom wurden 133 mol-Äquivalente HCN/Stunde · Ni eingegast.

[0118] Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	2,86	17,50	85,9
60 Min	3,96	36,86	90,3
120 Min	6,88	77,27	91,8

45

## Beispiel 8 (erfindungsgemäß)

[0119] Es wurde wie in Beispiel 7 verfahren (mit 0,53 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 133 mol-Äquivalente HCN/Stunde · Ni 28 mol-Äquivalente HCN/Stunde · Ni eingegast wurden.

[0120] Nach 30 Minuten, 60 Minuten und 150 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	0,49	8,02	94,2
60 Min	1,10	19,73	94,7
120 Min	1,88	33,54	94,7

60

## Beispiel 9 (erfindungsgemäß)

[0121] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol Ni(0)) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 1 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentenitril versetzt, 12 Stunden bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl<sub>2</sub> zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 131 mol-Äquivalent HCN/h · Ni eingegast.

[0122] Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,67	15,21	90,1
60 Min	3,13	39,05	92,6
120 Min	5,15	65,04	92,7

5

#### Beispiel 10 (Vergleich)

[0123] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,49 mmol Ni(0)) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 1 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentenitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 43 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  eingegast.

15

[0124] Nach 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
60 Min	2,41	11,73	83,0
120 Min	3,21	29,14	90,1

20

25

#### Beispiel 11 (Vergleich)

[0125] Es wurde wie in Beispiel 10 verfahren (mit 0,58 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 43 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  95 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  eingegast wurden.

30

[0126] Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,40	13,32	90,5
60 Min	2,26	31,96	93,4
120 Min	3,69	58,46	94,0

35

40

#### Beispiel 12 (Vergleich)

[0127] Es wurde wie in Beispiel 10 verfahren (mit 0,58 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß das Katalysatorgemisch anstelle von 1 Stunde 12 Stunden bei 25°C gerührt wurde und anstelle von 43 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  122 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  eingegast wurden.

45

[0128] Nach 30 Min., 60 Min. und 180 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

50

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,71	18,50	91,5
60 Min	2,52	36,10	93,5
180 Min	5,92	91,04	93,9

55

#### Beispiel 13 (Vergleich)

60

[0129] Es wurde wie in Beispiel 12 verfahren (mit 0,4 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 43 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  150 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  eingegast wurden.

[0130] Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

65

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	3,47	42,03	92,4
60 Min	4,90	67,36	93,2
120 Min	5,96	83,92	93,4

10 Beispiel 14 (erfindungsgemäß)

15 [0131] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol Ni(0)) wurde mit 3 mol-Äquivalenten Ligand 1 und 365 mol-Äquivalenten 3-Pentennitril versetzt, 12 Stunden bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent ZnCl<sub>2</sub> zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 111 mol-Äquivalente HCN/h · Ni eingegast.

20 [0132] Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,11	16,31	93,6
60 Min	2,11	36,31	94,5
120 Min	4,14	70,50	94,5

25 Beispiel 15 (erfindungsgemäß)

30 [0133] Es wurde verfahren wie in Beispiel 14 (mit 0,6 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 111 mol-Äquivalente HCN/h · Ni 109 mol-Äquivalente HCN/h · Ni eingegast wurden.

35 [0134] Nach 30 Min., 60 Min. und 120 Min. wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN-Selektivität (%)
30 Min	1,03	15,79	93,9
60 Min	2,00	34,31	94,5
120 Min	4,58	77,68	94,4

45 Beispiele 16–18

Hydrocyanierung von 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril

50 Beispiel 16 (Vergleich)

55 [0135] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol Ni(0)) wurde mit 500 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 420 mol-Äquivalenten HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

60 [0136] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	80,3
50 Min	80,5
60 Min	80,4
180 Min	80,3

65 [0137] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 9,8%. Das Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 1/3,4.

Beispiel 17 (Vergleich)

[0138] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,32 mmol Ni(0)) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 1 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 696 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 580 mol-Äquivalent HCN in THF 1 versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. 5

[0139] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperatur-, verlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	81,9
45 Min	82
60 Min	81,9
90 Min	81,3
180 Min	80,8

10

15

[0140] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 94,4%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 1/1,3. 20

20

Beispiel 18 (erfindungsgemäß)

[0141] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol Ni(0)) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 1 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 400 mol-Äquivalent HCN in THF 1 versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt. 25

[0142] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	86
45 Min	88,6
60 Min	86,9
120 Min	80

30

35

[0143] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril mehr als 99%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 1/1,5.

Beispiele 19–25

40

Einsatz von Ligand 2 als Verbindung (II)

Beispiele 19–20

45

Isomerisierung von 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril

Beispiel 19 (Vergleich)

[0144] 1 mol-Äquivalente  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,58 mmol Ni(0)) wurden mit 3 mol-Äquivalent Ligand 2 und 465 mol-Äquivalent 2-Methyl-3-butennitril versetzt, 1 h bei 25°C gerührt und auf 115°C erwärmt. 50

[0145] Nach 90 Minuten und 180 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2	t2PBN N	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	11,96	1,81	0,30	0,27		82,75	2,48	
180 Min	4,77	1,81	0,33	0,18	1,32	86,6	4,88	

55

60

Beispiel 20 (erfindungsgemäß)

[0146] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,4 mmol Ni(0)) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 2 und 465 mol-Äquivalent 2-Methyl-3-butennitril versetzt, 12 h bei 25°C gerührt und auf 115°C erwärmt. 65

[0147] Nach 90 Minuten und 180 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	2M3BN	t2M2B N	c2M2B N	t2PN	4PN	t3PN	c3PN	3PN/2 M3BN
90 Min	59,96	1,78		0,32	0,1	26,45		0,44
180 Min	44,09	2,30		0,36	0,1	40,84		0,93

10 Beispiele 21–23

Hydrocyanierung von 3-Pentennitril zu Adipodinitril

15 Beispiel 21 (Vergleich)

[0148] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,55 mmol Ni(0)) wurde mit 3 mol-Äquivalent Ligand 2 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 142 mol-Äquivalente  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  eingegast.

20 [0149] Nach 30 Minuten und 60 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN–Selektivität (%)
30 Min	1,80	18,91	91,3
60 Min	2,51	32,57	92,9

30 Beispiel 22 (erfindungsgemäß)

[0150] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (0,49 mmol Ni(0)) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 2, 4 mol-Äquivalent m-/p-Tolylphosphit (m/p = 2 : 1) und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, eine Stunde bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 125 mol-Äquivalent  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  eingegast.

35 [0151] Nach 45 Minuten und 60 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN–Selektivität (%)
45 Min	1,85	21,51	92,1
60 Min	2,29	27,58	92,3

45 Beispiel 23 (erfindungsgemäß)

[0152] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (0,6 mmol Ni(0)) wurde mit 1 mol-Äquivalent Ligand 2 und 365 mol-Äquivalent 3-Pentennitril versetzt, 12 Stunden bei 25°C gerührt und auf 70°C erwärmt. Zu dieser Mischung wurde 1 mol-Äquivalent  $\text{ZnCl}_2$  zugegeben und weitere 5 Min. gerührt. In einem Ar-Trägergasstrom wurden dann 120 mol-Äquivalent  $\text{HCN}/\text{h} \cdot \text{Ni}$  eingegast.

50 [0153] Nach 30 Minuten und 60 Minuten wurden Proben entnommen und folgende Ausbeuten (in Prozent) bestimmt:

Zeit	MGN	ADN	ADN–Selektivität (%)
30 Min	1,22	11,49	90,4
60 Min	2,88	26,12	90,0

60 Beispiele 24–25

Hydrocyanierung von 1,3-Butadien zu 3-Pentennitril

65 Beispiel 24 (Vergleich)

[0154] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (1 mmol Ni(0)) wird mit 3 mol-Äquivalent Ligand 2 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 557 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 433 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

[0155] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
15 Min	82,2
30 Min	82,1
120 Min	81,1

5

[0156] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 97,5%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 1,5/1.

10

### Beispiel 25 (erfindungsgemäß)

[0157] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol Ni(0)) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 2 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 400 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

15

[0158] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

20

Zeit	Innentemperatur
30 Min	83,6
60 Min	84,6
120 Min	84,4
180 Min	80,5

25

[0159] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril über 99%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 1,35/1.

30

### Beispiele 26–28

#### Einsatz von Ligand 3 als Verbindung (II)

35

### Beispiel 26 (Vergleich)

[0160] 1 mol-Äquivalent  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (1 mmol Ni(0)) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 3 in THF 20 Min. gerührt. Diese Lösung wurde mit 480 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 400 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

40

[0161] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

45

Zeit	Innentemperatur
5 Min	85
10 Min	89
15 Min	92,9
20 Min	90,3
30 Min	86,1
60 Min	82
120 Min	81

50

[0162] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 88,0%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 3/1.

55

### Beispiel 27 (erfindungsgemäß)

60

[0163] 1 mol-Äquivalent Nickel(0)-(m-/p-Tolylphosphit) (1 mmol Ni(0)) wurde mit 1,2 mol-Äquivalent Ligand 3 in THF 12 h gerührt. Diese Lösung wurde mit 462 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 390 mol-Äquivalent HCN in THF versetzt, bei 25°C in einen Glasautoklaven gefüllt und auf 80°C erwärmt.

65

[0164] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
30 Min	91
40 Min	122
50 Min	84
60 Min	80,2
120 Min	80,2

10 [0165] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril über 99%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 2,5/1.

15 Beispiel 28 (erfindungsgemäß)

[0166] Es wurde verfahren wie in Beispiel 28 (mit 1 mmol Ni(0)) mit der Ausnahme, daß anstelle von 462 mol-Äquivalent 1,3-Butadien und 390 mol-Äquivalent HCN 720 mol-Äquivalente 1,3-Butadien und 600 mol-Äquivalente HCN eingesetzt wurden.

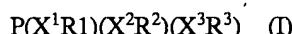
20 [0167] Mit einem Innenthermometer wurde folgender Druck- und Temperaturverlauf der Reaktion (leicht exotherme Reaktion) bestimmt:

Zeit	Innentemperatur
25 Min	84
45 Min	89,1
65 Min	90,5
80 Min	80,5
120 Min	80,2

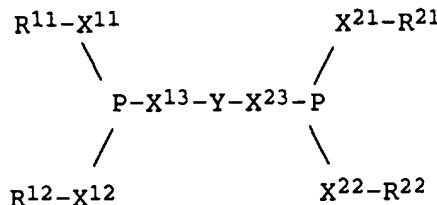
30 [0168] Nach 180 Minuten betrug der HCN-Umsatz zu 2-Methyl-3-butennitril und 3-Pentennitril 96,6%. Das molare Verhältnis 2-Methyl-3-butennitril zu 3-Pentennitril betrug 2,8/1.

35 Patentansprüche

1. Als Katalysator geeignetes System enthaltend  
 a) Ni(0)  
 b) 4 bis 10 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (I) der Formel



mit  
 $X^1, X^2, X^3$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung  
 $R^1, R^2, R^3$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche organische Reste  
 und  
 c) 1 bis 4 mol pro mol Ni(0) gemäß a) eine Verbindung (II) der Formel



55 mit  
 $X^{11}, X^{12}, X^{13}, X^{21}, X^{22}, X^{23}$  unabhängig voneinander Sauerstoff oder Einzelbindung  
 $R^{11}, R^{12}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  
 $R^{21}, R^{22}$  unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche, einzelne oder verbrückte organische Reste  
 Y Brückengruppe.

60 2. System nach Anspruch 1, wobei  $X^1, X^2$  und  $X^3$  Sauerstoff darstellen.  
 3. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei  $R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine Phenyl-, o-Tolyl-, m-Tolyl- oder p-Tolyl-Gruppe darstellen.  
 4. System nach Anspruch 1 oder 2, wobei  $R^1, R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander eine Phenyl-, o-Tolyl-, m-Tolyl- oder p-Tolyl-Gruppe darstellen, mit der Maßgabe, daß die Zahl der Phenyl-Gruppen in Verbindung (I) maximal 2 ist und die Zahl der o-Tolyl-Gruppen in Verbindung (I) maximal 2 ist.  
 5. System nach Anspruch 1, wobei man als Verbindung (I) eine solche der Formel

mit w, x, y, z eine natürliche Zahl

mit w + x + y + z = 3 und

w, z kleiner gleich 2

einsetzt.

5

6. System nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei X<sup>11</sup>, X<sup>12</sup>, X<sup>13</sup> X<sup>21</sup>, X<sup>22</sup>, X<sup>23</sup> Sauerstoff sind.

7. System nach den Ansprüchen 1 bis 6, wobei Y ein substituiertes oder unsubstituiertes Pyrocatechol, Bis(phenol) oder Bis(naphthol) ist.

8. System nach den Ansprüchen 1 bis 7, enthaltend einen Ni(0)-Komplex der Formel

10

Ni(0) (Verbindung(I))<sub>x</sub> (Verbindung(II))

mit x = 1, 2.

9. Verfahren zur Herstellung eines Systems gemäß den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man

15

a) Ni(0) mit einer Verbindung (I) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umsetzt unter Erhalt eines ersten Systems enthaltend Ni(0) und Verbindung (I) und dann

b) dieses erste System mit einer Verbindung (II) in Gegenwart eines flüssigen Verdünnungsmittels umsetzt unter Erhalt eines Systems gemäß den Ansprüchen 1 bis 13.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei man in Stufe a) als Ni(0) metallisches Nickel einsetzt.

20

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, wobei man in Stufe a) 4 bis 10 mol Verbindung (I) pro mol Ni(0) einsetzt.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, wobei man in Stufe a) als flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-Butennitril, Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, Aliphaten oder Gemische hiervon einsetzt.

13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart eines Katalysators durchführt.

25

14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart eines homogenen Katalysators durchführt.

15. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart einer Protonsäure als homogenem Katalysator durchführt.

30

16. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart von Chlorwasserstoff als homogenem Katalysator durchführt.

35

17. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, wobei man die Herstellung des ersten Systems in Stufe a) in Gegenwart einer Verbindung der Formel (R<sup>1</sup>X<sup>1</sup>)(R<sup>2</sup>X<sup>2</sup>)PCl oder (R<sup>1</sup>X<sup>1</sup>)PCl<sub>2</sub>, wobei X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> die Bedeutungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 aufweisen, als homogenem Katalysator durchführt.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 17, wobei man zwischen Stufe a) und b) den Katalysator entfernt.

19. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 18, wobei man in Stufe b) 1 bis 4 mol Verbindung (II) pro mol Ni(0) einsetzt.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 19, wobei man in Stufe b) als flüssiges Verdünnungsmittel eine Verbindung der Formel (I), 3-Pentennitril, 4-Pentennitril, 2-Methyl-3-Butennitril, Adipodinitril, Methylglutaronitril, Aromaten, Aliphaten oder Gemische hiervon einsetzt.

40

21. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 20, wobei man in Stufe a) und Stufe b) das gleiche flüssige Verdünnungsmittel einsetzt.

22. Verfahren zur Herstellung von Gemischen monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung durch Hydrocyanierung eines 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemisches in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der Systeme gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

45

23. Verfahren zur Herstellung eines Dinitrils durch Hydrocyanierung eines Gemisches monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der Systeme gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

50

24. Verfahren zur Herstellung von Adipodinitril durch Hydrocyanierung eines Gemisches monoolefinischer C<sub>5</sub>-Mononitrile mit nichtkonjugierter C=C- und C=N-Bindung in Gegenwart eines Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrocyanierung in Gegenwart mindestens eines der Systeme gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 durchführt.

55

60

65

**- Leerseite -**